

# MANUFACTURE OF COMPOSITION FOR MANUFACTURING CARBIDE SINTERED BODY

**Publication number:** JP63210068 (A)

**Publication date:** 1988-08-31

**Inventor(s):** YAMAUCHI HIDETOSHI; HIRAMATSU YASUJI +

**Applicant(s):** IBIDEN CO LTD +

**Classification:**

- **international:** *C04B35/565; C04B35/626; C04B35/628; C04B35/565; C04B35/626; (IPC1-7): C04B35/56*

- **European:** C04B35/565

**Application number:** JP19870042360 19870225

**Priority number(s):** JP19870042360 19870225

Abstract not available for JP 63210068 (A)

---

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 35/56

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

R-7158-4G

④ 公開 昭和63年(1988)8月31日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 炭化珪素焼結体製造用組成物の製造方法

⑭ 特 願 昭62-42360

⑮ 出 願 昭62(1987)2月25日

⑯ 発 明 者 山 内 英 俊 岐阜県安八郡神戸町西保8番地1号

⑰ 発 明 者 平 松 靖 二 岐阜県大垣市久徳町238番地

⑱ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭化珪素焼結体製造用組成物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 炭化珪素微粉と焼結助剤とを分散媒液中に懸濁させて混合した後、前記分散媒液を除去する炭化珪素焼結体製造用組成物の製造方法において、炭化珪素微粉と焼結助剤とを有機溶剤からなる分散媒液中に固形分の懸濁液中に占める容積比率を14~30%となるように懸濁させ、必要により、成形助剤、解膠剤のいずれか1種または2種を添加し、均一に分散させた懸濁液を、前記分散媒液の沸点の-20~+30℃の温度範囲内のガスを流入させる乾燥容器内へ噴霧し、分散媒液を蒸発除去して顆粒化することを特徴とする炭化珪素焼結体製造用組成物の製造方法。

2) 上記分散媒液はメタノール、エタノール、プロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、1・1ジク

ロエタン、クロロホルム、トリフルオロ酢酸、1・1・1トリクロロエタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、1・2ジメトキシエタン、トリクロロエチレン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、アセトニトリルあるいはプロピオニトリルから選ばれるいずれか少なくとも1種の有機溶剤である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3) 前記懸濁液を噴霧して平均粒径が50~200 $\mu$ mの液滴となす特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

4) 前記乾燥容器から排出されるガスの温度を前記分散媒液の沸点の-40~0℃の温度範囲内に制御する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

5) 前記焼結助剤は、ホウ素、炭化ホウ素から選ばれるいずれか少なくとも1種のホウ素添加剤と有機高分子化合物からなる炭素質添加剤である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、炭化珪素焼結体製造用組成物の製造方法に関し、特に本発明は、高強度で均質な炭化

珪素焼結体を製造するのに通じた炭化珪素焼結体製造用組成物の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

炭化珪素は、極めて優れた化学的および物理的性質を有しており、特にガスタービン部品、高温熱交換器のような苛酷な条件下で使用される高温構造材の如き用途に対して好適な材料である。

従来、炭化珪素は難焼結性の材料であり、酸化物セラミックスを製造するのに一般的に行われている無加圧焼結法すなわち常温で成形した生成形体を無加圧下で焼結する方法では、焼結助剤を添加混合することが重要である。

前述の如き、炭化珪素の無加圧焼結法においては、原料中に主な焼結助剤としてホウ素含有添加剤および炭素質添加剤とが添加されており、さらにその他のベリリウム、アルミニウム等を含有する添加剤が使用された例もある。

ところで本発明者は、シリカと炭素とを使用し通常の方法により合成された炭化珪素微粉を出発原料として製造される炭化珪素無加圧焼結体に

体を得るためには焼結用原料中における焼結助剤の分散状態を均一にすることが特に重要である。

ところで、焼結用原料中に焼結助剤をできるだけ均一に分散させる方法としては従来種々の方法が報告されている。

例えば、1975年6月30日に米国に出願された特許願第591,840号に基づいて、優先権主張された特開昭52-6716号公報によれば、ベンゼンにポリエチレングリコールを添加した溶液中で混合粉末をボールミル粉砕し、次に上記混合粉末を含むスラリーを噴霧乾燥する方法が記載されている。しかしながら、この方法は分散手段として強い剪断力を与えることのできるボールミルを使用しているにもかかわらず、分散後の工程における凝集を防止することのできる分散媒液の除去手段が考慮されていないため、たとえ十分に凝集をほぐして均一分散することができたとしてもスラリーを乾燥させるまでのあいだに、一部の炭化珪素微粉や焼結助剤が選択的に凝集して偏析したり、さらには乾燥時の媒質の移動に伴っ

ついて種々研究した結果、次に述べる如き焼結助剤のミクロ的な分散の不均一性に起因する密度あるいは結晶粒径等のバラツキが存在し、焼結体の物性特に曲げ強度を著しく低下させる原因となっていることを新規に知見した。

すなわち、炭化珪素無加圧焼結体を製造する際に使用される焼結用原料は先にも記載した如く、主としてホウ素含有添加剤および炭素質添加剤等の焼結助剤を均一分散させた炭化珪素微粉であることが重要であるが、前記炭化珪素微粉や焼結助剤は極めて凝集性が強いいため凝集を充分ほぐして均一分散させた状態の混合物を得ることが困難で、従来使用されている炭化珪素の焼結用原料は一部凝集粒子のままの炭化珪素微粉や焼結助剤を含有するものであった。このような焼結用原料を使用して炭化珪素無加圧焼結体を製造すると焼結時における焼結助剤の効果が不均一となり最終製品である焼結体に密度あるいは結晶粒径等の物性にミクロ的なバラツキを生じさせる原因となる。

したがって、特に高密度の炭化珪素無加圧焼結

て焼結助剤が移動して偏析し易い欠点を有している。

さらにこの方法で使用されている炭素質添加剤は炭素粉末であって、特に焼結助剤としての効果に優れた有機高分子化合物を使用する方法は記載されていない。

特開昭50-78609号公報によれば、炭化珪素粉末を、ベンゼン中にオレイン酸とステアリン酸アルミニウムを溶かした溶液中に分散してボールミル処理したスラリーを篩を通した後凍結乾燥し、かくして得られた粉碎性のケーキを砕き、篩分けする方法が記載されている。しかしながら、この方法は前記公報記載の方法と同様にスラリーを均一分散した後の工程における凝集を防止する手段が考慮されていないため、スラリーが凍結されるまでのあいだに、一部の炭化珪素微粉や焼結助剤がそれぞれ凝集して偏析する欠点を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上述の如く、従来知られた炭化珪素焼結用原料

の製造方法は種々の欠点を有していた。

本発明は、前記種々の欠点を除去改善し、無加圧焼結方法によって高強度で均質な炭化珪素焼結体を製造することのできる炭化珪素焼結用原料すなわち炭化珪素微粉および焼結助剤が均一な分散状態にある炭化珪素焼結体製造用組成物を提供することを目的とするものである。

本発明によれば、炭化珪素微粉と焼結助剤とを分散媒液中に懸濁させて混合した後、前記分散媒液を除去する炭化珪素焼結体製造用組成物の製造方法において、炭化珪素微粉と焼結助剤とを有機溶剤からなる分散媒液中に固形分の懸濁液中に占める容積比率を14～30%となるように懸濁させ、必要により、成形助剤、解膠剤のいずれか1種または2種を添加し、均一に分散させた懸濁液を、前記分散媒液の沸点の-30～+20℃の温度範囲内のガスを流入させてなる乾燥容器内へ噴霧し、分散媒液を蒸発除去して顆粒化することを特徴とする炭化珪素焼結体製造用組成物の製造方法によって前記目的を達成することができる。

プロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、1・1ジクロエタン、クロロホルム、トリフルオロ酢酸、1・1・1トリクロロエタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、1・2ジメトキシエタン、トリクロロエチレン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、アセトニトリルあるいはプロピオニトリルから選ばれる少なくとも1種の有機溶剤であることが好ましい。アルコール系ではプロピルアルコールを越える高級アルコール、ケトン系ではメチルエチルケトンを越える高級ケトンでは沸点が100℃より高くなるために高温でスプレーしなければならないため、バインダー等が熱硬化するので適当ではない。なかでもエタノールは比較的人体に与える危険性が少ないので、実際に操業する上では有利である。

混合は、強い剪断力を与えることのできる分散装置、例えば振動ミル、アトライター、ボールミル、コロイドミルあるいは高速ミキサーのいずれか少なくとも1つを使用することにより本発明の目的とする均一な分散状態を容易にかつ短時間に

次に本発明を詳細に説明する。

本発明によれば、炭化珪素微粉と焼結助剤とを有機溶剤からなる分散媒液中に固形分の懸濁液中に占める容積比率を14～30%となるように懸濁させることが必要である。その理由は、前記炭化珪素微粉および焼結助剤を水中に分散させることは極めて困難であるが、有機溶剤中には極めて容易に分散させることができるからであり、また前記炭化珪素微粉と焼結助剤の固形分の懸濁液中に占める容積比率を14～30%の範囲に限定する理由は、前記容積比率は均一分散という目的からはなるべく低い方が有利であるが14%より低いと単位設備あたりの実質的な処理量が減少するので効率が悪く、一方容積比率が30%より高いと懸濁液の粘性があがるために炭化珪素微粉や焼結助剤の凝集をほくすことができないため目的である均一分散を行うことが困難であるからである。

本発明によれば、分散媒液は沸点が50～100℃の範囲内のものを有利に使用することができ、なかでも前記分散媒液はメタノール、エタノール、

得ることができる。

次に、上記の懸濁液を熱風中に噴霧し顆粒化するのであるが、噴霧は圧力ノズル方式でも回転ディスク方式でも2流体ノズル方式でも良い。なかでも回転ディスク方式は懸濁液の粘度が高くても噴霧できるし、狭い粒度分布の液滴が得られるので有利である。噴霧した時の液滴の平均粒径は50～200 $\mu$ mにするのが好ましい。その理由は、液滴の平均粒径が50 $\mu$ mより小さいと得られる顆粒の流動性が悪いために成形を行う場合に均一な充填が難しく、一方200 $\mu$ mを越えると小型の成形体を得るうえで均一な充填が難しくなる上に乾燥容器の容積が大きくなりすぎるために乾燥効率が悪い。

上記熱風温度は、使用する分散媒液の沸点に応じて変えた方がよい。熱風温度はできるだけ低温である方が成形助剤を硬化させにくいので好ましい。しかしあまりに低温では上記液滴を乾燥させるためには乾燥容器の容積を大きくしなければならないので効率が悪い。本発明者は、熱風温度は

使用する分散媒液の沸点の $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $+30^{\circ}\text{C}$ で行うことにより乾燥効率が良く上記成形助剤を硬化させるにいくことを見出した。

沸点の $-20^{\circ}\text{C}$ 以下では、乾燥効率が悪いし $+30^{\circ}\text{C}$ を越えると乾燥以上に余分な熱がかかり成形助剤を硬化させてしまうために、焼結体中で欠陥となる顆粒の未潰れの原因である顆粒の硬化を引き起こしてしまうためである。

前記乾燥容器からの排出ガスは熱風入口温度と乾燥させる分散媒液量により決定されるが、分散媒液の沸点の $-40^{\circ}\text{C}$ ～ $0^{\circ}\text{C}$ が良い。その理由は沸点の $-40^{\circ}\text{C}$ 以下では液滴に含まれる分散媒液を効率的に除去することが困難であるからであり、一方、沸点以上の温度では乾燥容器内に滞留した顆粒に余分な熱がかかり成形助剤を硬化させてしまうからである。

本発明において前記焼結助剤は、主としてホウ素含有添加剤および又は炭素質添加剤であり、その他従来知られているベリリウム、アルミニウム等を含有する添加剤も焼結助剤として使用するこ

ボワックス、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、酢酸セルロース、グリセリン、ポリエチレングリコール等があり、結合効果を有するものとしては澱粉、デキストリン、アラビアゴム、カゼイン、糖類、Na-カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、グリセリン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸アミド、ポリエチレングリコール、タンニン酸、流動パラフィン、ワックスエマルジョン、エチルセルロース、ポリビニルアセテート、フェノールレジン等があり、これらを単独あるいは混合して使用することができる。

本発明によれば、前記懸濁液に解膠剤を添加することもできる。前記解膠剤は懸濁液中で炭化珪素微粉あるいは焼結助剤の凝集をほぐし、比重や粒径のそれぞれ異なった炭化珪素微粉および焼結助剤の均一分散性を向上させる効果を有するものであり、例えば脂肪酸アミン塩、芳香族アミン塩、

とができる。

前記ホウ素含有添加剤としては、例えばホウ素あるいは炭化ホウ素から選択される少なくとも1種をホウ素含有量に換算して炭化珪素微粉 100重量部に対して0.1～3.0重量部添加することが有利であり、また前記炭素質添加剤としては、例えばフェノール樹脂、リグニンスルホン酢酸、ポリビニルアルコール、コンスターチ、糖類、コールタールピッチ、アルギン酸塩、ポリフェニレン、ポリメチルフェニレンのような焼結開始時に炭素の状態で存在する各種有機物質あるいはカーボンブラック、アセチレンブラックのような熱分解炭素を使用でき、その添加量は固定炭素含有量に換算して炭化珪素微粉 100重量部に対して0.5～4.0重量部であることが有利である。

前記成形助剤は、粉末中に配合されることによって成形時における潤滑剤あるいは結合剤として用いられ、生成形体中に発生する成形欠陥を減少させる効果を発揮するものである。前記成形助剤のうち例えば潤滑効果を有するものとしてはカー

複素環アミン塩、ポリアルキレンポリアミン誘導体等の陽イオン界面活性剤、エステル型、エステルエーテル型、エーテル型、含窒素型等の非イオン界面活性剤を有効に使用することができる。

以下、実施例および比較例について説明する。

#### 実施例 1.

炭化ケイ素としては特公昭55-40527号公報に記載の主として $\beta$ 型結晶よりなる炭化ケイ素の製造方法により製造し、さらに精製、粒度分級した炭化ケイ素微粉を使用した。

前記炭化ケイ素微粉の特性を表1に示す。

表 1

比表面積	平均粒径	I-c (重量%)	f-SiO <sub>2</sub> (重量%)	T-Al (重量%)	T-Fe (重量%)
19.8 m <sup>2</sup> /g	0.27 $\mu\text{m}$	0.52	0.33	0.03	0.05

前記炭化ケイ素微粉 100重量部と、市販の炭化ホウ素0.32重量部と、レゾール型フェノールレジン6重量部と、バインダーとしてポリアクリル酸エステル2重量部とを加えて分散媒液としてエタ

ノールを100重量部加えてポリエチレン製のボールミルで20hr混合し、次いで熱風温度100℃で噴霧乾燥した。この時の排風温度は60℃であった。得られた顆粒は、平均粒径70 $\mu$ mで顆粒嵩密度は1.00g/cm<sup>3</sup>で水分量は0.5重量%であった。この顆粒を金型プレスを用い150kg/cm<sup>2</sup>で仮成形し、次いで1.3t/cm<sup>2</sup>で静水圧プレスを行った。この成形体をAr中に2090℃で1hr保持し焼結させた。この焼結体の密度は、3.15g/cm<sup>3</sup>であった。

この焼結体からJIS R1601に従い曲げ試験片を作成し、強度を測定したところ56kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 比較例1.

分散媒液として水を使用し熱風温度を160℃にして、実施例1と同じ方法で焼結体を得た。

この焼結体の密度は2.98g/cm<sup>3</sup>で、曲げ強度は35kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 実施例2.

分散媒にメタノールを使用し熱風温度を60℃にして、実施例1と同じ方法で焼結体を得た。

この焼結体の密度は3.14g/cm<sup>3</sup>で、曲げ強度は53kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 比較例2.

熱風温度を100℃にして、実施例2と同じ方法で焼結体を得た。

この焼結体の密度は3.14g/ccで、曲げ強度は42kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### (発明の効果)

以上述べた如く、本発明方法によれば、炭化珪素微粉と焼結助剤との均一混合物を使用して密度あるいは結晶粒径等物性におけるミクロ的なバラツキの極めて少ない高強度でかつ均一な炭化珪素無加圧焼結体を得ることができるものであって産業上極めて有用なものである。

特許出願人      イ   ビ   デ   ン   株式会社

代表者      多賀潤一郎